

165 6225274



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C11D 3/39, 3/00</b>		<b>A2</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/23719</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	4. Juni 1998 (04.06.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06527 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. November 1997 (21.11.97) (30) Prioritätsdaten: 196 49 375.7 29. November 1996 (29.11.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). JESCHKE, Rainer [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 89, D-40595 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: ACETONITRILE DERIVATIVES AS BLEACHING ACTIVATORS IN DETERGENTS (54) Bezeichnung: ACETONITRIL-DERIVATE ALS BLEICHAKTIVATOREN IN REINIGUNGSMITTELN (57) Abstract <p>The invention seeks to improve the oxidizing and bleaching effects of inorganic peroxygen compounds, specially for dishwashing crockery. This is done essentially by using compounds of formula <math>R^1R^2R^3N^+CH_2CN X^-</math>, in which <math>R^1</math>, <math>R^2</math> and <math>R^3</math> are individually an alkyl, alkenyl or aryl group with 1 to 18 C atoms, wherein the groups <math>R^2</math> and <math>R^3</math> can also be part of a heterocycle containing an N atom and, optionally, additional heteroatoms, and X is a charge-balancing anion. The agents for dishwashing crockery contain approximately 1 to 10 wt.% of said bleach-reinforcing active agent.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei der insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen durch den Einsatz von Verbindungen der Formel <math>R^1R^2R^3N^+CH_2CN X^-</math>, in denen <math>R^1</math>, <math>R^2</math> und <math>R^3</math> unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen <math>R^2</math> und <math>R^3</math> auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroatome einschließenden Heterocycluses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist. Mittel zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr enthalten etwa 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% eines derartigen bleichverstärkenden Wirkstoffs.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Acetonitril-Derivate als Bleichaktivatoren in Reinigungsmitteln

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Acetonitril-Derivate als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen an Geschirr sowie Reinigungsmittel für Geschirr, die derartige Aktivatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit  $H_2O_2$  oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80 °C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60 °C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95 °C eintreten.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60 °C, insbesondere unterhalb 45 °C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

Ein insbesondere bei Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen weiteres Problem ist die Notwendigkeit, in derartige Mittel Korrosionsinhibitoren für Tafelsilber einzuarbeiten, insbesondere wenn die Mittel die in neuerer Zeit üblichen Bleich- beziehungsweise Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis enthalten. Silber kann beim Reinigen mit schwefelhaltigen Substanzen, die im Spülwasser gelöst beziehungsweise dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen werden Speisereste und damit unter anderem auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptoaminosäuren in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.

Das Problem des Silberanlaufens wird insbesondere dann akut, wenn alternativ zu den schwefelhaltigen Substanzen oxidativ "entschärfenden" Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt werden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

Derartige Aktivsauerstoff-Bleichmittel werden, in der Regel zusammen mit Bleichaktivatoren, vor allem in modernen niederalkalischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigungsgeneration eingesetzt. Diese Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem (Kombination aus Bleichmittel und Bleichaktivator), Enzym und Tensid. Unter den bei Einsatz derartig aufgebauter Mittel auftretenden Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber in der Regel nicht nur sulfidische, sondern durch den

oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide beziehungsweise des Aktivsauerstoffs auch oxidische Beläge auf den Silberoberflächen.

Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80 °C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15 °C bis 55 °C, zum Ziel.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Acetonitril-Derivate, die einen quaternären Stickstoffsubstituenten tragen, eine deutliche bleichverstärkende Wirkung bei Einsatz zusammen mit peroxidischen Bleichmitteln gegenüber gefärbten Anschmutzungen haben, die sich an Geschirr, wie Tassen, Tellern oder Besteckteilen, befinden.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I

$$\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CN X}^- \quad (\text{I})$$

in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Reinigungslösungen für Geschirr.

Die Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I kann nach bekannten Verfahren oder in Anlehnung an diese erfolgen, wie sie zum Beispiel von Abraham in Progr. Phys. Org. Chem. 11 (1974), S. 1ff, oder von Arnett in J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), S. 5892ff veröffentlicht worden sind. Einige Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I sind in der nicht vorveröffentlichten internationalen Patentanmeldung PCT/US 96/08497 beschrieben.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel I, in denen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unter Einbeziehung des quaternären N-Atoms einen Morpholinium-Ring bilden. In diesen ist R<sup>1</sup> vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere eine Methylgruppe.

Zu den Anionen  $X^-$  gehören insbesondere die Halogenide wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Metho- und Ethosulfat, Chlorat, Perchlorat, und die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat. Bevorzugt ist der Einsatz von Verbindungen gemäß Formel I, in denen  $X^-$  Methosulfat ist.

Ein Acetonitril-Derivat gemäß Formel I wird vorzugsweise in Reinigungslösungen für Geschirr zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen verwendet. Dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der Geschirroberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der Oberfläche abgelöstem Schmutz verstanden.

Weiterhin betrifft die Erfindung Reinigungsmittel für Geschirr und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, die eine oben beschriebene Verbindung gemäß Formel I enthalten, und ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr unter Einsatz einer derartigen Verbindung.

Die erfindungsgemäße Verwendung als Bleichaktivator besteht im wesentlichen darin, in Gegenwart einer mit gefärbten Anschmutzungen verunreinigten Geschirroberfläche Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und das bleichaktivierende Acetonitril-Derivat miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Acetonitril-Derivats zu einer gegebenenfalls reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels für Geschirr, welches das bleichaktivierende Acetonitril-Derivat und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein peroxidfreies Reinigungsmittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5 000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichaktivierendem Acetonitril-Derivat hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,25 Mol, vorzugsweise 0,001 Mol bis 0,02 Mol Aktivator pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Reinigungsmittel für Geschirr, welches 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines Acetonitril-Derivats gemäß Formel I neben üblichen, mit der Verbindung verträglichen Inhaltsstoffen enthält. Der Bleichaktivator kann in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, die als pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten Bleichaktivator im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche bleichverstärkende Wirkstoffe sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, welches ein bleichaktivierendes Acetonitril-Derivat gemäß Formel I, insbesondere in Mengen von 3 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthält. Ein derartiges Mittel ist vorzugsweise niederalkalisch, das heißt seine 1-gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, insbesondere von 9 bis 11 auf.

Als wasserlösliche Builderkomponenten insbesondere in derartigen niederalkalischen Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Buildersubstanzen in Frage, zum Beispiel Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatrium-dihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden im Bereich von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 55 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen; vorzugsweise sind die niederalkalischen erfindungsgemäßen Mittel frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärken, wie zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/05762 bekannt, und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure,  $\alpha$ -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat.

Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können zumindest anteilig auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Alkaliperboratmonobeziehungsweise -tetrahydrat und/oder Alkalipercarbonat sowie Alkalipersulfate, -persilikate und -percitrate in Betracht, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat insbesondere in Reinigungsmitteln für Geschirr Vorteile, da es sich besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Alkalipercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat. Zusätzlich oder insbesondere alternativ können auch bekannte Peroxycarbonsäuren, zum Beispiel Dodecandipersäure oder Phthalimidopercarbonsäuren, die gegebenenfalls am Aromaten substituiert sein können, enthalten sein. Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

Zusätzlich zu den oben bleichaktivierenden Acetonitril-Derivaten gemäß Formel I können bekannte konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in

der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoyl-caprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige konventionelle Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen

Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallsalze und/oder -komplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt. Zu den besonders bevorzugten Bleichkatalysatorkomplexen gehören Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, beispielsweise  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  und/oder  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ .

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirreinigungsmittel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (M = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird jedoch vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat.

In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside

zugemischt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykollmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven  $C_8$ - $C_{14}$ -Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG® 225 und APG® 600 der Firma Henkel) und/oder  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge  $C_6$ - $C_{14}$  stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden.

Gewünschtenfalls können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für die Reinigung von Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl-, aminoalkyl- oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Mangan-, Cobalt-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle je nach Metall in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen. Der Gehalt an Silberkorrosionsinhibitoren in erfindungsgemäßen Mitteln liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. So können die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/19445 bekannten Mangan(III)- oder Mangan(IV)-Komplexe, das in der internationalen Patentanmeldung WO 94/07981 als

Silberschutzmittel offenbarte Cystein, das in der deutschen Patentanmeldung DE 195 18 693 als mit silberkorrosionsinhibierender Wirkung allein oder insbesondere in Kombination mit Isocyanursäure beschriebene Cystin, und/oder die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 25 922 beziehungsweise DE 43 15 397 beschriebenen Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen, und dort genannte Mangan(II)salze oder -komplexe zur Verhinderung der Silberkorrosion in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cutinasen und Lipasen enthalten, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase®, Purafect® OxP und/oder Durazym®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 2 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch vorzugsweise bis zu 6 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Parafin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel in Form wäßriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten,

zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichaktivator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrucken im Bereich von  $200 \cdot 10^5$  Pa bis  $1\,500 \cdot 10^5$  Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeiten von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann dadurch erfolgen, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter den Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Ein maschinelles Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man beim Einsatz erfindungsgemäßer Mittel völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr.

Beispiele

Ein Reinigungsmittel (V1) für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend 45 Gew.-Teile Natriumcitrat, 5 Gew.-Teile Natriumcarbonat, 30 Gew.-Teile Natriumhydrogencarbonat, jeweils 1 Gew.-Teil Protease- und Amylase-Granulat, 2 Gew.-Teile nichtionisches Tensid sowie 10 Gew.-Teile Natriumperborat-Monohydrat, und Mittel gemäß der Erfindung (M1 bis M5), die ansonsten wie V1 zusammengesetzt waren, aber zusätzlich die in Tabelle 1 angegebenen Zusätze (Gew.-Teile) enthielten, wobei das Acetonitril-Derivat als wäßrige Lösung separat zu Beginn des Hauptspülgangs zugegeben wurde, wurden wie nachfolgend angegeben getestet:

Zur Herstellung standardisierter Teebeläge wurden Teetassen in eine 70 °C warme Teelösung 25 mal eingetaucht. Anschließend wurde jeweils etwas der Teelösung in jede Teetasse gegeben und die Tasse im Trockenschrank getrocknet. In einer Geschirrspülmaschine Miele® G 590 (Dosierungen von jeweils 20 g Mittel, Wasserhärte ca. 17 °dH, Betriebstemperatur 55 °C) wurden jeweils 8 der mit Teebelägen versehenen Tassen gespült und die Belagsentfernung anschließend visuell auf einer Skala von 0 (= unverändert sehr starker Belag) bis 10 (= kein Belag) benotet. Die in Tabelle 2 angegebenen Noten der erfindungsgemäßen Mittel liegen signifikant besser als der Wert für die Vergleichsprodukte V1 und V2, welches den zum Standard gewordenen Bleichaktivator TAED enthielt.

Tabelle 1: Zusammensetzung maschineller Geschirrspülmittel

Mittel	Zusatz
<b>M1</b>	3 Gew.-Teile N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat
<b>M2</b>	3 Gew.-Teile N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat und 0,03 Gew.-Teile Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid
<b>M3</b>	4 Gew.-Teile N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat
<b>M4</b>	4 Gew.-Teile N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat und 0,03 Gew.-Teile Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid
<b>M5</b>	6 Gew.-Teile N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat
<b>V2</b>	4 Gew.-Teile TAED

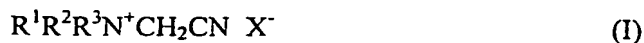
Tabelle 2: Noten für die Belagsentfernung

Mittel	Belagsentfernung
<b>M1</b>	5
<b>M2</b>	7
<b>M3</b>	7
<b>M4</b>	9
<b>M5</b>	9
<b>V1</b>	2
<b>V2</b>	4

Man erkennt, daß durch die erfindungsgemäße Verwendung eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED.

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



in denen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivator für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Reinigungslösungen für Geschirr.

2. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



in denen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, in Reinigungslösungen für Geschirr zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß Formel I  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unter Einbeziehung des quaternären N-Atoms einen Morpholinium-Ring bilden.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß Formel I  $\text{R}^1$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere eine Methylgruppe ist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das ladungsausgleichende Anion  $\text{X}^-$  aus den Halogeniden, wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Metho- und Ethosulfat, Chlorat, Perchlorat und den Anionen von Carbonsäuren, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat, ausgewählt wird.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das ladungsausgleichende Anion  $X^-$  Methosulfat ist.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.
8. Mittel zur Reinigung von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I
$$R^1R^2R^3N^+CH_2CN \quad X^- \quad (I)$$
in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und  $X$  ein ladungsausgleichendes Anion ist, neben üblichen, mit der Verbindung gemäß Formel I verträglichen Inhaltsstoffen enthält.
9. Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein bleichaktivierendes Acetonitril-Derivat gemäß Formel I, insbesondere in Mengen von 3 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthält.
10. Mittel nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den Verbindungen gemäß Formel I 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren abspaltende Verbindungen anwesend sind.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu der Verbindung gemäß Formel I bleichkatalysierende Übergangsmetallsalze oder -komplexe, insbesondere in Mengen von 0,0025 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, anwesend sind.
13. Mittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu der Verbindung gemäß Formel I bleichkatalysierende Cobalt-, Eisen-, Kupfer- oder Ruthenium-Amminkomplexe, insbesondere  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  und/oder  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ , anwesend sind.



<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C11D 3/39, 3/395</b>		<b>A3</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/23719</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. Juni 1998 (04.06.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/06527 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 21. November 1997 (21.11.97) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 49 375.7 29. November 1996 (29.11.96) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). JESCHKE, Rainer [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 89, D-40595 Düsseldorf (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> <b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:</b> 30. Juli 1998 (30.07.98)	
<b>(54) Title:</b> ACETONITRILE DERIVATIVES AS BLEACHING ACTIVATORS IN DETERGENTS <b>(54) Bezeichnung:</b> ACETONITRIL-DERIVATE ALS BLEICHAKTIVATOREN IN REINIGUNGSMITTELN <b>(57) Abstract</b> <p>The invention seeks to improve the oxidizing and bleaching effects of inorganic peroxygen compounds, specially for dishwashing crockery. This is done essentially by using compounds of formula <math>R^1R^2R^3N^+CH_2CN X^-</math>, in which <math>R^1</math>, <math>R^2</math> and <math>R^3</math> are individually an alkyl, alkenyl or aryl group with 1 to 18 C atoms, wherein the groups <math>R^2</math> and <math>R^3</math> can also be part of a heterocycle containing an N atom and, optionally, additional heteroatoms, and X is a charge-balancing anion. The agents for dishwashing crockery contain approximately 1 to 10 wt.% of said bleach-reinforcing active agent.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei der insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen durch den Einsatz von Verbindungen der Formel <math>R^1R^2R^3N^+CH_2CN X^-</math>, in denen <math>R^1</math>, <math>R^2</math> und <math>R^3</math> unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen <math>R^2</math> und <math>R^3</math> auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroatome einschließenden Heterocycluses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist. Mittel zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr enthalten etwa 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% eines derartigen bleichverstärkenden Wirkstoffs.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06527

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C11D3/39 C11D3/395

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 96 40661 A (CLOROX CO) 19 December 1996 cited in the application see page 7, line 1 - page 13, line 10 ---	1-7
X	EP 0 303 520 A (KAO CORP) 15 February 1989  see claims 1-3 see examples 1A, 1B; table 1 see page 11, line 17 - line 25 see page 16, line 4 - line 5 ---	1, 2, 5, 7, 8, 10
X	EP 0 458 396 A (UNILEVER NV ; UNILEVER PLC (GB)) 27 November 1991 see claims 1-14 see page 7, line 33 - line 50 see page 8, line 49 - line 55 see page 9, line 7 - line 11 ---	1, 2, 5-10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 1998

Date of mailing of the international search report

16/06/1998

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richards, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06527

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 464 880 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 8 January 1992 see claims 1-14 see page 8, line 2 - page 9, line 25 ---	1,2,5, 7-10
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 10, 5 March 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 80022c, page 153; XP000152928 see abstract & JP 01 198 700 A (KOKAI TOKKYO KOHO) ---	1,2
A	WO 96 23861 A (PROCTER & GAMBLE) 8 August 1996 see example 7C see claim 1 -----	8-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9640661 A	19-12-1996	US 5739327 A	14-04-1998
		AU 5972796 A	30-12-1996
		BR 9606441 A	30-09-1997
		CA 2196902 A	19-12-1996
		CZ 9700622 A	16-07-1997
		EP 0775127 A	28-05-1997
		JP 10503783 T	07-04-1998
		PL 318529 A	23-06-1997
		US 5741437 A	21-04-1998
EP 0303520 A	15-02-1989	JP 1242699 A	27-09-1989
		JP 2017160 A	22-01-1990
		JP 2538646 B	25-09-1996
		JP 1045499 A	17-02-1989
		JP 1953305 C	28-07-1995
		JP 6078555 B	05-10-1994
		JP 1069697 A	15-03-1989
		JP 1963530 C	25-08-1995
		JP 6089358 B	09-11-1994
		JP 1068347 A	14-03-1989
		JP 1905935 C	24-02-1995
		JP 6029230 B	20-04-1994
		AU 617686 B	05-12-1991
		AU 2092088 A	16-02-1989
		DE 3889165 D	26-05-1994
		DE 3889165 T	04-08-1994
		DK 451488 A	15-02-1989
		ES 2063040 T	01-01-1995
		US 4915863 A	10-04-1990
		US 4978770 A	18-12-1990
		CN 1022929 B	01-12-1993
EP 0458396 A	27-11-1991	AU 634393 B	18-02-1993
		AU 7724591 A	28-11-1991
		CA 2042981 A	25-11-1991
		JP 2101050 C	22-10-1996
		JP 4228000 A	18-08-1992
		JP 7062155 B	05-07-1995
		US 5236616 A	17-08-1993

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0464880 A	08-01-1992	AU 635842 B	01-04-1993
		AU 7731991 A	05-12-1991
		CA 2043210 A	01-12-1991
		DE 69105836 D	26-01-1995
		IN 172906 A	01-01-1994
		JP 4253947 A	09-09-1992
		JP 8032672 B	29-03-1996
		KR 9502601 B	23-03-1995
		US 5281361 A	25-01-1994
WO 9623861 A	08-08-1996	AU 4967496 A	21-08-1996
		CA 2211717 A	08-08-1996
		EP 0807160 A	19-11-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06527

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C11D3/39 C11D3/395

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 96 40661 A (CLOROX CO) 19. Dezember 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 7, Zeile 1 - Seite 13, Zeile 10	1-7
X	EP 0 303 520 A (KAO CORP) 15. Februar 1989  siehe Ansprüche 1-3 siehe Beispiele 1A, 1B; Tabelle 1 siehe Seite 11, Zeile 17 - Zeile 25 siehe Seite 16, Zeile 4 - Zeile 5	1, 2, 5, 7, 8, 10
X	EP 0 458 396 A (UNILEVER NV ; UNILEVER PLC (GB)) 27. November 1991 siehe Ansprüche 1-14 siehe Seite 7, Zeile 33 - Zeile 50 siehe Seite 8, Zeile 49 - Zeile 55 siehe Seite 9, Zeile 7 - Zeile 11	1, 2, 5-10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Juni 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/06/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richards, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06527

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 464 880 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 8.Januar 1992 siehe Ansprüche 1-14 siehe Seite 8, Zeile 2 - Seite 9, Zeile 25 ---	1,2,5, 7-10
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 10, 5.März 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 80022c, Seite 153; XP000152928 siehe Zusammenfassung & JP 01 198 700 A (KOKAI TOKKYO KOHO) ---	1,2
A	WO 96 23861 A (PROCTER & GAMBLE) 8.August 1996 siehe Beispiel 7C siehe Anspruch 1 -----	8-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte: nales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06527

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9640661 A	19-12-1996	US 5739327 A	14-04-1998
		AU 5972796 A	30-12-1996
		BR 9606441 A	30-09-1997
		CA 2196902 A	19-12-1996
		CZ 9700622 A	16-07-1997
		EP 0775127 A	28-05-1997
		JP 10503783 T	07-04-1998
		PL 318529 A	23-06-1997
		US 5741437 A	21-04-1998
EP 0303520 A	15-02-1989	JP 1242699 A	27-09-1989
		JP 2017160 A	22-01-1990
		JP 2538646 B	25-09-1996
		JP 1045499 A	17-02-1989
		JP 1953305 C	28-07-1995
		JP 6078555 B	05-10-1994
		JP 1069697 A	15-03-1989
		JP 1963530 C	25-08-1995
		JP 6089358 B	09-11-1994
		JP 1068347 A	14-03-1989
		JP 1905935 C	24-02-1995
		JP 6029230 B	20-04-1994
		AU 617686 B	05-12-1991
		AU 2092088 A	16-02-1989
		DE 3889165 D	26-05-1994
		DE 3889165 T	04-08-1994
		DK 451488 A	15-02-1989
		ES 2063040 T	01-01-1995
		US 4915863 A	10-04-1990
		US 4978770 A	18-12-1990
		CN 1022929 B	01-12-1993
EP 0458396 A	27-11-1991	AU 634393 B	18-02-1993
		AU 7724591 A	28-11-1991
		CA 2042981 A	25-11-1991
		JP 2101050 C	22-10-1996
		JP 4228000 A	18-08-1992
		JP 7062155 B	05-07-1995
		US 5236616 A	17-08-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06527

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0464880 A	08-01-1992	AU 635842 B	01-04-1993
		AU 7731991 A	05-12-1991
		CA 2043210 A	01-12-1991
		DE 69105836 D	26-01-1995
		IN 172906 A	01-01-1994
		JP 4253947 A	09-09-1992
		JP 8032672 B	29-03-1996
		KR 9502601 B	23-03-1995
		US 5281361 A	25-01-1994
WO 9623861 A	08-08-1996	AU 4967496 A	21-08-1996
		CA 2211717 A	08-08-1996
		EP 0807160 A	19-11-1997

## Acetonitrile Derivatives as Bleaching Activators in Detergents

This invention relates to the use of certain acetonitrile derivatives as activators for peroxygen compounds, more particularly inorganic peroxygen compounds, for bleaching colored soil on dishes and to dishwashing detergents containing such activators.

- 5 Inorganic peroxygen compounds, more particularly hydrogen peroxide, and solid peroxygen compounds which dissolve in water with release of hydrogen peroxide, such as sodium perborate and sodium carbonate perhydrate, have long been used as oxidizing agents for disinfecting and bleaching purposes. The oxidizing effect of these
- 10 substances in dilute solutions depends to a large extent on the temperature. For example, with  $H_2O_2$  or perborate in alkaline bleaching liquors, soiled textiles are only bleached sufficiently quickly at temperatures above about 80°C. At lower temperatures, the oxidizing effect of the inorganic peroxygen compounds can be improved by the addition of so-
- 15 called bleach activators, for which numerous proposals, above all from the classes of N- or O-acyl compounds, for example polyacylated alkylene-diamines, more especially tetraacetyl ethylenediamine, acylated glycolurils, more especially tetraacetyl glycoluril, N-acylated hydantoins, hydrazides, triazoles, hydrotriazines, urazoles, diketopiperazines, sulfonyl amides and
- 20 cyanurates, also carboxylic anhydrides, more especially phthalic anhydride, carboxylic acid esters, more especially sodium nonanoyloxy benzene-sulfonate, sodium isononanoyloxy benzenesulfonate, and acylated sugar derivatives, such as pentaacetyl glucose, have become known in the literature. By adding these substances, the bleaching effect of aqueous
- 25 peroxide liquors can be increased to such an extent that substantially the same effects are obtained at temperatures of only around 60°C as are obtained with the peroxide liquor alone at 95°C.

In the search to find energy-saving washing and bleaching

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

processes, application temperatures well below 60°C, more particularly below 45°C down to the temperature of cold water, have acquired increasing significance in recent years.

At these low temperatures, there is generally a discernible reduction  
5 in the effect of the hitherto known activator compounds. Accordingly, there has been no shortage of attempts to develop more effective activators for this temperature range, but so far to no real avail.

Another problem which particularly affects machine dishwashing  
detergents is the need to incorporate corrosion inhibitors for table silver in  
10 such detergents, particularly where the detergents contain the oxygen-based bleaching or oxidizing agents which have recently become more widespread. During the dishwashing process, silver is capable of reacting with sulfur-containing substances dissolved or dispersed in the wash liquor, because food residues, including inter alia mustard, peas, egg and other  
15 sulfur-containing compounds, such as mercaptoamino acids, are introduced into the wash liquor in the cleaning of dishes in domestic dishwashing machines. The far higher temperatures prevailing during machine dishwashing and the longer contact times with the sulfur-containing food remains also promote the tarnishing of silver by  
20 comparison with manual dishwashing. In addition, the silver surface is completely degreased by the intensive cleaning process in the dishwashing machine and, as a result, becomes more sensitive to chemical influences.

The problem of tarnishing becomes acute in particular when active oxygen compounds, for example sodium perborate or sodium percarbonate,  
25 are used alternatively to the active chlorine compounds which oxidatively "deactivate" the sulfur-containing substances in order to eliminate bleachable soils, such as for example tea stains/tea films, coffee residues, dyes from vegetables, lipstick residues and the like.

Active oxygen bleaching agents of the type in question are generally  
30 used together with bleach activators, above all in modern low-alkali

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

machine dishwashing detergents of the new generation. These detergents generally consist of the following functional components: builder component (complexing agent/dispersant), alkali carrier, bleaching system (combination of bleaching agent and bleach activator), enzyme and  
5 surfactant. Under the dishwashing conditions prevailing where detergents such as these are used, not only sulfidic coatings, but also oxidic coatings are generally formed on the silver surfaces - where silver is present - through the oxidizing effect of the peroxides formed as intermediates or the active oxygen.

10 The problem addressed by the present invention was to improve the oxidizing and bleaching effect of peroxygen compounds, more especially inorganic peroxygen compounds, at low temperatures below 80°C and, more particularly, at temperatures in the range from about 15°C to 55°C.

It has now been found that certain acetonitrile derivatives which  
15 carry a quaternary nitrogen substituent have a distinct bleach-boosting effect on colored stains on crockery, such as saucers and plates, or cutlery when used together with peroxidic bleaching agents.

The present invention relates to the use of compounds corresponding to general formula I:

20



in which R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> independently of one another represent an alkyl, alkenyl or aryl group containing 1 to 18 carbon atoms, in addition to which  
25 the groups R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> may even be part of a heterocycle including the N atom and optionally other hetero atoms, and X is a charge-equalizing anion,

as activators for peroxygen compounds, more especially inorganic peroxygen compounds, in aqueous cleaning solutions for dishes.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Compounds corresponding to formula I may be prepared by known methods, as published for example by Abraham in **Progr. Phys. Org. Chem. 11 (1974), pages 1 et seq.** or by Arnett in **J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), pages 5892 et seq.**, or by similar methods. Some compounds  
5 corresponding to general formula I are described in hitherto unpublished International patent application **PCT/US 96/08497**.

It is particularly preferred to use compounds corresponding to formula I in which  $R^2$  and  $R^3$  form a morpholinium ring together with the quaternary nitrogen atom. In these compounds,  $R^1$  is preferably an alkyl  
10 group containing 1 to 3 carbon atoms, more especially a methyl group.

The anions X) include, in particular, the halides, such as chloride, fluoride, iodide and bromide, nitrate, hydroxide, hexafluorophosphate, metho- and ethosulfate, chlorate, perchlorate and the anions of carboxylic acids, such as formate, acetate, benzoate or citrate. Compounds  
15 corresponding to formula I in which X) is methosulfate are preferably used.

An acetonitrile derivative corresponding to formula I is preferably used in dishwashing solutions for bleaching colored stains. In the context of the present invention, the term bleaching is understood to encompass both the bleaching of soil present on the surface of the dishes, more  
20 especially tea, and the bleaching of soil present in the dishwashing liquor after detachment from the surface.

The present invention also relates to dishwashing detergents, preferably machine dishwashing detergents, containing a compound corresponding to formula I of the type described above and to a  
25 dishwashing process using such a compound.

The use according to the invention as a bleach activator essentially comprises creating conditions - in the presence of a surface soiled with colored soils - under which a peroxidic oxidizing agent and the bleach-activating acetonitrile derivative are capable of reacting with one another

**THIS PAGE BLANK (USPTO).**

with a view to obtaining reaction products having a stronger oxidizing effect. Conditions of the type in question prevail in particular when the two reactants meet one another in aqueous solution. This can be achieved by separately adding the peroxygen compound and the acetonitrile derivative to an optionally detergent-containing solution. However, the process according to the invention is carried out with particular advantage using a dishwashing detergent according to the invention which contains the bleach-activating acetonitrile derivative and optionally a peroxygen-containing oxidizing agent preferably selected from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof. The peroxygen compound may even be separately added to the solution either as such or preferably in the form of an aqueous solution or suspension in cases where a peroxide-free detergent is used.

The conditions may be varied within wide limits, depending on the application envisaged. Thus, besides pure aqueous solutions, mixtures of water and suitable organic solvents may also be used as the reaction medium. The quantities of peroxygen compounds used are generally selected so that the solutions contain between 10 ppm and 10% of active oxygen and preferably between 50 ppm and 5,000 ppm of active oxygen. The quantity of bleach-activating acetonitrile derivative used also depends on the application envisaged. Depending on the required degree of activation, between 0.00001 mole and 0.25 mole and preferably between 0.001 mole and 0.02 mole of activator is used per mole of peroxygen compound, although larger or smaller quantities may also be used in special cases.

The present invention also relates to a dishwashing detergent containing 1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 3% by weight to 6% by weight of an acetonitrile derivative corresponding to formula I in addition to typical ingredients compatible with the compound. The bleach activator may be adsorbed onto supports and/or encapsulated

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

in shell-forming substances in known manner.

In addition to the bleach activator used in accordance with the invention, the detergents according to the invention, which may be present as powder-form or tablet-form solids, homogeneous solutions or  
5 suspensions, may in principle contain any of the known ingredients typically encountered in such detergents. More particularly, the detergents according to the invention may contain builders, surfactants, peroxygen compounds, water-miscible organic solvents, enzymes, sequestering agents, electrolytes, pH regulators and other auxiliaries, such as silver  
10 corrosion inhibitors, foam regulators, additional bleach boosters and dyes and fragrances.

In addition, a detergent according to the invention may contain abrasive ingredients, more especially from the group consisting of silica flours, wood flours, polymer powders, chalks and glass microbeads and  
15 mixtures thereof. Abrasives are present in the detergents according to the invention in quantities of preferably not more than 20% by weight and, more particularly, in quantities of 5% by weight to 15% by weight.

The present invention also relates to a machine dishwashing detergent containing 15% by weight to 70% by weight and, more  
20 especially, 20% by weight to 60% by weight of a water-soluble builder component, 5% by weight to 25% by weight and, more especially, 8% by weight to 17% by weight of an oxygen-based bleaching agent, based on the detergent as a whole, characterized in that it contains a bleach-activating acetonitrile derivative corresponding to formula I, more especially  
25 in quantities of 3% by weight to 6% by weight. A detergent of the type in question is preferably a low-alkali detergent, i.e. a 1% by weight solution of the detergent has a pH value of 8 to 11.5 and, more particularly, in the range from 9 to 11.

In principle, the water-soluble builder component, more especially in  
30 low-alkali machine dishwashing detergents of the type in question, may be

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

selected from any of the builders typically used in machine dishwashing detergents, for example alkali metal phosphates which may be present in the form of their alkaline, neutral or acidic sodium or potassium salts. Examples of such alkali metal phosphates are trisodium phosphate, tetrasodium diphosphate, disodium dihydrogen diphosphate, pentasodium triphosphate, so-called sodium hexametaphosphate, oligomeric trisodium phosphate with degrees of oligomerization of 5 to 1,000 and, more particularly, 5 to 50, and mixtures of sodium and potassium salts. They may be present in quantities of up to about 55% by weight, based on the detergent as a whole. The low-alkali detergents according to the invention are preferably free from such phosphates. Other possible water-soluble builder components are, for example, organic polymers of native or synthetic origin, above all polycarboxylates which act as co-builders, particularly in hard water areas. Examples of builders such as these are, for example, polyacrylic acids and copolymers of maleic anhydride and acrylic acid and the sodium salts of these polymer acids. Commercially available products are, for example, Sokalan® CP 5, CP 10 and PA 30 (BASF). The polymers of native origin suitable as co-builders include, for example, the oxidized starches known, for example, from International patent application **WO 94/05762** and polyamino acids, such as polyglutamic acid or polyaspartic acid. Other possible builder components are naturally occurring hydroxycarboxylic acids such as, for example, mono- and dihydroxysuccinic acid,  $\gamma$ -hydroxypropionic acid and gluconic acid. Preferred builder components are the salts of citric acid, more especially sodium citrate. The sodium citrate used may be anhydrous sodium citrate and is preferably trisodium citrate dihydrate. Trisodium citrate dihydrate may be used as a fine or coarse crystalline powder. The acids corresponding to the co-builder salts mentioned may also be at least partly present, depending on the pH value ultimately established in the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

detergents according to the invention.

Suitable oxygen-based bleaching agents are, above all, alkali metal perborate monohydrate and tetrahydrate and/or alkali metal percarbonate and alkali metal persulfates, persilicates and percitrates, sodium being the preferred alkali metal. The use of sodium percarbonate has advantages, especially in dishwashing detergents, because it has a particularly favorable effect on the corrosion behavior of glasses. Accordingly, the oxygen-based bleaching agent is preferably an alkali metal percarbonate, more especially sodium percarbonate. Known peroxy-carboxylic acids, for example dodecane diperacid, or phthalimidopercarboxylic acids which may optionally be substituted at the aromatic radical may be present in addition to or, more particularly, as an alternative to the oxygen-based bleaching agent. Moreover, the addition of small quantities of known bleach stabilizers, for example phosphonates, borates and metaborates and metasilicates and also magnesium salts, such as magnesium sulfate, can be useful.

In addition to the above-mentioned bleach-activating acetonitrile derivatives corresponding to formula I, known conventional bleach activators, i.e. compounds which form aliphatic peroxocarboxylic acids preferably containing 1 to 10 carbon atoms and, more particularly, 2 to 4 carbon atoms and/or optionally substituted perbenzoic acid under perhydrolysis conditions, may be used. Suitable conventional bleach activators are substances which carry O- and/or N-acyl groups with the number of carbon atoms mentioned and/or optionally substituted benzoyl groups. Preferred conventional bleach activators are polyacylated alkylenediamines, more especially tetraacetyl ethylenediamine (TAED), acylated triazine derivatives, more especially 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated glycolurils, more especially tetraacetyl glycoluril (TAGU), N-acyl imides, more especially N-nonanoyl succinimide (NOSI), carboxylic anhydrides, more especially

**THIS PAGE BLANK (USPIC,**

phthalic anhydride, acylated polyhydric alcohols, more especially triacetin, ethylene glycol diacetate, 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran and the enol esters known from German patent applications **DE 196 16 693** and **DE 196 16 767** and also acetylated sorbitol and mannitol and the mixtures thereof  
5 (SORMAN) described in European patent application **EP 0 525 239**, acylated sugar derivatives, more especially pentaacetyl glucose (PAG), pentaacetyl fructose, tetraacetyl xylose and octaacetyl lactose and acetylated, optionally N-alkylated, glucamine and glucolactone, and/or the N-acylated lactams, for example N-benzoyl caprolactam, which are known  
10 from International patent applications **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** and **WO 95/17498**. The hydrophilically substituted acyl acetals known from German patent application **DE 196 16 769** and the acyl lactams described in German patent application **DE 196 16 770** and in International patent application  
15 **WO 95/14075** are also preferably used. The combinations of conventional bleach activators known from German patent application **DE 44 43 177** may also be used. Conventional bleach activators such as these are present in the usual quantities, preferably in quantities of 0.1% by weight to 10% by weight and more preferably in quantities of 0.5% by weight to 7%  
20 by weight, based on the detergent as a whole.

In addition to instead of the conventional bleach activators mentioned above, the sulfonimines known from European patents **EP 0 446 982** and **EP 0 453 003** and/or bleach-boosting transition metal salts or transition metal complexes may be present as so-called bleach catalysts.  
25 Suitable transition metal compounds include in particular the manganese-, iron-, cobalt-, ruthenium- or molybdenum-salen complexes known from German patent application **DE 195 29 905** and the N-analog compounds thereof known from German patent application **DE 196 20 267**, the manganese-, iron-, cobalt-, ruthenium- or molybdenum-carbonyl complexes  
30 known from German patent application **DE 195 36 082**, the manganese,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and copper complexes with nitrogen-containing tripod ligands described in German patent application **DE 196 05 688**, the cobalt-, iron-, copper- and ruthenium-ammine complexes known from German patent application **DE**  
5 **196 20 411**, the manganese, copper and cobalt complexes described in German patent application **DE 44 16 438**, the cobalt complexes described in European patent application **EP 0 272 030**, the manganese complexes known from European patent application **EP 0 693 550**, the manganese, iron, cobalt and copper complexes known from European patent **EP 0 392**  
10 **592** and/or the manganese complexes described in European patent **EP 0 443 651** or in European patent applications **EP 0 458 397**, **EP 0 458 398**, **EP 0 549 271**, **EP 0 549 272**, **EP 0 544 490** and **EP 0 544 519**. Combinations of bleach activators and transition metal bleach catalysts are known, for example, from German patent application **DE 196 13 103** and  
15 International patent application **WO 95/27775**. Bleach-boosting transition metal salts and/or complexes, more particularly containing the central atoms Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti and/or Ru, are used in typical quantities, preferably in quantities of up to 1% by weight, more preferably in quantities of 0.0025% by weight to 0.5% by weight and most preferably in quantities  
20 of 0.01% by weight to 0.1% by weight, based on the detergent as a whole. Particularly preferred bleach catalyst complexes include cobalt-, iron-, copper- and ruthenium-ammine complexes, for example  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  and/or  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ .

The machine dishwashing detergents according to the invention  
25 preferably contain the usual alkali carriers, for example alkali metal silicates, alkali metal carbonates and/or alkali metal hydrogen carbonates. The alkali carriers normally used include carbonates, hydrogen carbonates and alkali metal silicates with a molar  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$  ratio (M = alkali metal atom) of 1:1 to 2.5:1. Alkali metal silicates may be present in quantities of  
30 up to 40% by weight, based on the detergent as a whole. However, the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

highly alkaline metasilicates are preferably not used at all as alkali carriers. The alkali carrier system preferably used in the detergents according to the invention is a mixture of carbonate and hydrogen carbonate, preferably sodium carbonate and hydrogen carbonate, which is present in a quantity  
5 of up to 50% by weight and preferably in quantity of 5% by weight to 40% by weight. The ratio of carbonate used to hydrogen carbonate used varies according to the pH value ultimately required.

In another embodiment, the detergents according to the invention contain 20% by weight to 60% by weight of water-soluble organic builder,  
10 more especially alkali metal citrate, 3% by weight to 20% by weight of alkali metal carbonate and 5% by weight to 40% by weight of alkali metal disilicate.

Anionic, nonionic and/or amphoteric surfactants, more especially low-foaming nonionic surfactants, may also be added to the detergents  
15 according to the invention to improve the removal of fatty-containing soils, as wetting agents and optionally as granulation aids in the production of the detergents. They may be added in quantities of up to 20% by weight, preferably in quantities of up to 10% by weight and more preferably in quantities of 0.5% by weight to 5% by weight. Extremely low-foaming  
20 compounds are normally used, especially in machine dishwashing detergents. Such compounds are preferably  $C_{12-18}$  alkyl polyethylene glycol polypropylene glycol ethers containing up to 8 moles of ethylene oxide units and up to 8 moles of propylene oxide units in the molecule. However, other known low-foaming nonionic surfactants may also be used,  
25 including for example  $C_{12-18}$  alkyl polyethylene glycol polybutylene glycol ethers containing up to 8 moles of ethylene oxide units and up to 8 moles of butylene oxide units in the molecule, end-capped alkyl polyalkylene glycol mixed ethers and the foaming, but ecologically attractive  $C_{8-14}$  alkyl polyglucosides with a degree of polymerization of about 1 to 4 (for example  
30 APG® 225 and APG® 600 of Henkel KGaA) and/or  $C_{12-14}$  alkyl

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

polyethylene glycols containing 3 to 8 ethylene oxide units in the molecule. Surfactants from the glucamide family, for example alkyl-N-methyl glucamides in which the alkyl moiety preferably emanates from a C<sub>6-14</sub> fatty alcohol, are also suitable. The described surfactants may also be  
5 advantageously used in the form of mixtures, for example in the form of a mixture of alkyl polyglycoside with fatty alcohol ethoxylates or a mixture of glucamide with alkyl polyglycosides.

If desired, the dishwashing detergents according to the invention may contain silver corrosion inhibitors. Preferred silver corrosion inhibitors  
10 are organic sulfides, such as cystine and cysteine, dihydric or trihydric phenols, optionally alkyl-, aminoalkyl- or aryl-substituted triazoles, such as benzotriazole, isocyanuric acid, manganese, cobalt, titanium, zirconium, hafnium, vanadium or cerium salts and/or complexes in which the metals mentioned have the oxidation number II, III, IV, V or VI, depending on the  
15 metal. The content of silver corrosion inhibitors in the detergents according to the invention is preferably in the range from 0.01% by weight to 1.5% by weight and more preferably in the range from 0.1% by weight to 0.5% by weight. Thus, the manganese(III) or manganese(IV) complexes known from International patent application **WO 94/19445**, the cysteine disclosed  
20 as a silver protector in the International patent application **WO 94/07981**, the cystine described in German patent application **DE 195 18 693** as having a silver-corrosion-inhibiting effect either on its own or, in particular, in combination with isocyanuric acid and/or the titanium, zirconium, hafnium, vanadium, cobalt or cerium salts and/or complexes described in  
25 German patent applications **DE 43 25 922** or **DE 43 15 397**, in which the metals have the oxidation number II, III, IV, V or VI, and the manganese(II) salts or complexes mentioned in those patent applications may be used in the detergents according to the invention to prevent the corrosion of silver.

The detergents according to the invention may additionally contain  
30 enzymes, such as proteases, amylases, pullulanases, cutinases and

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

lipases, for example proteases, such as BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase®, Purafect® OxP and/or Durazym®, amylases, such as Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® and/or Purafect® OxAm, lipases, such as Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® and/or Lipozym®. The enzymes optionally used may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in shell-forming substances to protect them against premature inactivation, as described for example in International patent applications **WO 92/11347** or **WO 94/23005**. They are present in the detergents according to the invention in quantities of preferably up to 2% by weight and more preferably in quantities of 0.1% by weight to 1.5% by weight, enzymes stabilized against oxidative degradation, as known for example from International patent applications **WO 94/02597**, **WO 94/02618**, **WO 94/18314**, **WO 94/23053** or **WO 95/07350**, being particularly preferred.

If the detergents foam too vigorously in use, preferably up to 6% by weight and more preferably about 0.5% by weight to 4% by weight of a foam-suppressing compound, preferably from the group of silicone oils, mixtures of silicone oil and hydrophobicized silica, paraffins, paraffin/alcohol combinations, hydrophobicized silica, bis-fatty acid amides and other known commercially available defoamers, may be added to them. Other optional ingredients in the detergents according to the invention are, for example, perfume oils.

Organic solvents suitable for use in the detergents according to the invention, particularly where they are present in liquid or paste-like form, include alcohols containing 1 to 4 carbon atoms, more especially methanol, ethanol, isopropanol and tert.butanol, diols containing 2 to 4 carbon atoms, more especially ethylene glycol and propylene glycol, and mixtures thereof and the ethers derivable from the classes of compounds mentioned. Water-miscible solvents such as these are present in the detergents according to the invention in quantities of preferably not more than 20% by

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

weight and more preferably in quantities of 1% by weight to 15% by weight.

In order to establish a desired pH value which is not automatically established by the mixture of the other components, the detergents according to the invention may contain system-compatible and environmentally compatible acids, more particularly citric acid, acetic acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, glycolic acid, succinic acid, glutaric acid and/or adipic acid and also mineral acids, more especially sulfuric acid, or alkali metal hydrogen sulfates or bases, more especially ammonium or alkali metal hydroxides. pH regulators such as these may be present in the detergents according to the invention in quantities of preferably not more than 10% by weight and, more preferably, in quantities of 0.5% by weight to 6% by weight.

The production of the solid detergents according to the invention does not involve any difficulties and may be carried out in known manner, for example by spray drying or granulation, the peroxygen compound and the bleach catalyst being separately added, optionally at a later stage.

Detergents according to the invention in the form of aqueous solutions or solutions containing other typical solvents are produced with particular advantage simply by mixing the ingredients which may be introduced into an automatic mixer either as such or in the form of a solution.

The detergents according to the invention are preferably present as powder-form, granular or tablet-form preparations which are produced in known manner, for example by mixing, granulation, roll compacting and/or by spray drying of the heat-sensitive components and addition of the more sensitive components, including in particular enzymes, bleaching agents and the bleach activator.

Tablet-form detergents according to the invention are preferably produced by mixing all the ingredients in a mixer and tableting the resulting mixture in conventional tablet presses, for example eccentric

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

presses or rotary presses, under pressures of  $200 \cdot 10^5$  Pa to  $1500 \cdot 10^5$ . Fracture-resistant tablets which still dissolve sufficiently quickly under in-use conditions with flexural strengths of normally above 150 N are readily obtained in this way. A tablet produced in this way preferably weighs from  
5 15 g to 40 g and, more particularly, from 20 g to 30 g for a diameter of 35 mm to 40 mm.

The production of detergents according to the invention in the form of dust-free, storable free-flowing powders and/or granules with bulk densities of 800 to 1,000 g/l may be carried out by mixing the builder  
10 components with at least part of the liquid components in a first process step in which the bulk density of this premix is increased and then combining the other ingredients of the detergent, including the bleaching catalyst, with the premix thus obtained, if desired after drying.

Dishwashing detergents according to the invention may be used  
15 both in domestic dishwashing machines and in institutional dishwashing machines. They are added either by hand or by means of suitable dispensers. The in-use concentrations in the wash liquor are generally about 1 to 8 g/l and preferably from 2 to 5 g/l.

A machine dishwashing program is generally augmented and  
20 terminated by a few intermediate rinses with clear water after the main wash cycle and a final rinse with a conventional rinse aid. Using the dishwashing detergent according to the invention, completely clean and hygienically satisfactory dishes are obtained after drying.

25

### Examples

A machine dishwashing detergent (V1) containing 45 parts by weight of sodium citrate, 5 parts by weight of sodium carbonate, 30 parts by weight of sodium hydrogen carbonate, 1 part by weight of protease granules and 1 part by weight of amylase granules, 2 parts by weight of  
30 nonionic surfactant and 10 parts by weight of sodium perborate

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

monohydrate and detergents according to the invention (M1 to M5), which had the same composition as V1, but also contained the additions shown in Table 1 (parts by weight), the acetonitrile derivative being separately added as an aqueous solution at the beginning of the main wash cycle, were tested as follows:

To produce standardized tea coatings, teacups were immersed 25 times in a tea solution heated to 70°C. Thereafter, a little of the tea solution was poured into each teacup and the teacups were dried in a drying cabinet. Eight of the tea-coated cups were washed in a Miele® G 590 dishwashing machine (detergent dosage 20 g, water hardness ca. 17°dH, operating temperature 55°C), after which removal of the tea coating was visually evaluated on a scale of 0 (= unchanged very thick coating) to 10 (= no coating). The scores shown in Table 2 for the detergents according to the invention are significantly better than the scores awarded to the comparison products V1 and V2 which contained the standard bleach activator TAED.

Table 1:

Composition of machine dishwashing detergents

Detergent	Addition
<b>M1</b>	3 Parts by weight of N-methyl morpholinium acetonitrile methosulfate
<b>M2</b>	3 Parts by weight of N-methyl morpholinium acetonitrile methosulfate and 0.03 part by weight of nitropentammine cobalt(III) chloride
<b>M3</b>	4 Parts by weight of N-methyl morpholinium acetonitrile methosulfate
<b>M4</b>	4 Parts by weight of N-methyl morpholinium acetonitrile methosulfate and 0.03 part by weight of nitropentammine cobalt(III) chloride

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

<b>M5</b>	6 Parts by weight of N-methyl morpholinium acetonitrile methosulfate
<b>V2</b>	4 Parts by weight of TAED

Table 2:

Scores for coating removal

Detergent	Coating removal
<b>M1</b>	5
<b>M2</b>	7
<b>M3</b>	7
<b>M4</b>	9
<b>M5</b>	9
<b>V1</b>	2
<b>V2</b>	4

It can be seen that a significantly better bleaching effect can be obtained by the use according to the invention than by the conventional bleach activator TAED.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**CLAIMS**

1. The use of compounds corresponding to general formula I:



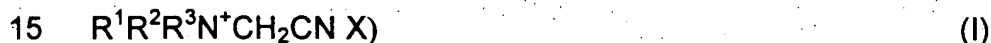
5

in which  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent an alkyl, alkenyl or aryl group containing 1 to 18 carbon atoms, in addition to which the groups  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  may even be part of a heterocycle including the N atom and optionally other hetero atoms, and X is a charge-equalizing anion,

10

as activators for peroxygen compounds, more especially inorganic peroxygen compounds, in aqueous cleaning solutions.

2. The use of compounds corresponding to general formula I:



20

in which  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent an alkyl, alkenyl or aryl group containing 1 to 18 carbon atoms, in addition to which the groups  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  may even be part of a heterocycle including the N atom and optionally other hetero atoms, and X is a charge-equalizing anion,

in dishwashing solutions for bleaching colored soils.

25

3. The use claimed in claim 1 or 2, characterized in that, in the compound corresponding to formula I,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  together with the quaternary N atom form a morpholinium ring.

4. The use claimed in claim 3, characterized in that, in the compound corresponding to formula I,  $\text{R}^1$  is an alkyl group containing 1 to 3 carbon atoms, more particularly a methyl group.

5. The use claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the

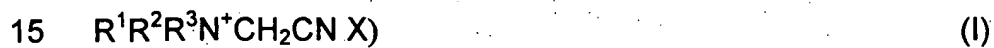
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

charge-equalizing anion X) is selected from the halides, such as chloride, fluoride, iodide and bromide, nitrate, hydroxide, hexafluorophosphate, metho- and ethosulfate, chlorate, perchlorate and the anions of carboxylic acids, such as formate, acetate, benzoate or citrate.

5 6. The use claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the charge-equalizing anion X) is methosulfate.

7. The use claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the peroxygen compound to be activated is selected from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and  
10 mixtures thereof.

8. A dishwashing detergent, characterized in that it contains 1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 3% by weight to 6% by weight of a compound corresponding to general formula I:



in which  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  independently of one another represent an alkyl, alkenyl or aryl group containing 1 to 18 carbon atoms, in addition to which the groups  $R^2$  and  $R^3$  may even be part of a heterocycle including the N  
20 atom and optionally other hetero atoms, and X is a charge-equalizing anion,

in addition to typical ingredients compatible with the compound corresponding to formula I.

9. A machine dishwashing detergent containing 15% by weight to 70%  
25 by weight and, more particularly, 20% by weight to 60% by weight of a water-soluble builder component and 5% by weight to 25% by weight and, more particularly, 8% by weight to 17% by weight of an oxygen-based bleaching agent, based on the detergent as a whole, characterized in that it contains a bleach-activating acetonitrile derivative corresponding to formula

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

I, more particularly in quantities of 3% by weight to 6% by weight.

10. A detergent as claimed in claim 8 or 9, characterized in that it contains a peroxygen compound from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.

11. A detergent as claimed in any of claims 8 to 10, characterized in that quantities of 0.5% by weight to 7% by weight of compounds which form peroxocarboxylic acids under perhydrolysis conditions are present in addition to the compounds corresponding to formula I.

10 12. A detergent as claimed in any of claims 8 to 11, characterized in that bleach-catalyzing transition metal salts or complexes are present in addition to the compound corresponding to general formula I, more particularly in quantities of 0.0025% by weight to 0.5% by weight.

15 13. A detergent as claimed in claim 12, characterized in that bleach-catalyzing cobalt-, iron-, copper- or ruthenium-ammine complexes, more particularly  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  and/or  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ , are present in addition to the compound corresponding to formula I.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Amended Claims**

1. The use of compounds corresponding to general formula I:



5

in which  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent an alkyl, alkenyl or aryl group containing 1 to 18 carbon atoms, in addition to which the groups  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  may even be part of a heterocycle including the N atom and optionally other hetero atoms, and X is a charge-equalizing anion,

10

as activators for peroxygen compounds, more especially inorganic peroxygen compounds, in aqueous dishwashing solutions.

2. The use claimed in claim 1, characterized in that, in the compound corresponding to formula I,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  together with the quaternary N atom form a morpholinium ring.

15

3. The use claimed in claim 2, characterized in that, in the compound corresponding to formula I,  $\text{R}^1$  is an alkyl group containing 1 to 3 carbon atoms, more particularly a methyl group.

4. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the charge-equalizing anion X) is selected from the halides, such as chloride, fluoride, iodide and bromide, nitrate, hydroxide, hexafluorophosphate, metho- and ethosulfate, chlorate, perchlorate and the anions of carboxylic acids, such as formate, acetate, benzoate or citrate.

20

5. The use claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the charge-equalizing anion X) is methosulfate.

25

6. The use claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the peroxygen compound to be activated is selected from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

7. A process for bleaching colored soils on dishes, characterized in that a compound corresponding to general formula I:



5

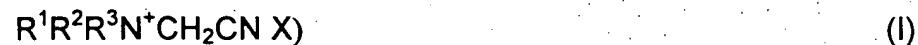
in which  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent an alkyl, alkenyl or aryl group containing 1 to 18 carbon atoms, in addition to which the groups  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  may even be part of a heterocycle including the N atom and optionally other hetero atoms, and X is a charge-equalizing anion,

10

is used in a dishwashing solution.

8. A dishwashing detergent, characterized in that it contains 1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 3% by weight to 6% by weight of a compound corresponding to general formula I:

15



20

in which  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  independently of one another represent an alkyl, alkenyl or aryl group containing 1 to 18 carbon atoms, in addition to which the groups  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  may even be part of a heterocycle including the N atom and optionally other hetero atoms, and X is a charge-equalizing anion,

in addition to typical ingredients compatible with the compound corresponding to formula I.

25

9. A machine dishwashing detergent containing 15% by weight to 70% by weight and, more particularly, 20% by weight to 60% by weight of a water-soluble builder component and 5% by weight to 25% by weight and, more particularly, 8% by weight to 17% by weight of an oxygen-based bleaching agent, based on the detergent as a whole, characterized in that it

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

contains a bleach-activating acetonitrile derivative corresponding to formula I, more particularly in quantities of 3% by weight to 6% by weight.

10. A detergent as claimed in claim 8 or 9, characterized in that it contains a peroxygen compound from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.

11. A detergent as claimed in any of claims 8 to 10, characterized in that quantities of 0.5% by weight to 7% by weight of compounds which form peroxocarboxylic acids under perhydrolysis conditions are present in addition to the compounds corresponding to formula I.

12. A detergent as claimed in any of claims 8 to 11, characterized in that bleach-catalyzing transition metal salts or complexes are present in addition to the compound corresponding to general formula I, more particularly in quantities of 0.0025% by weight to 0.5% by weight.

13. A detergent as claimed in claim 12, characterized in that bleach-catalyzing cobalt-, iron-, copper- or ruthenium-ammine complexes, more particularly  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  and/or  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ , are present in addition to the compound corresponding to formula I.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Mineralölparaffine

**Bestimmung des Erstarrungspunktes****DIN**  
**ISO 2207**

Petroleum waxes; determination of congealing point  
Cires de pétrole; détermination de la température de figeage

Ersatz für  
DIN 51 556/07.63

Die Internationale Norm ISO 2207, 1. Ausgabe 1980-12-01, ist in diese Deutsche Norm unverändert übernommen worden.

**Nationales Vorwort**

Diese Norm ist vom Arbeitsausschuß NMP 661 „Prüfung von Schmierölen, sonstigen Ölen und Paraffinen“ im Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) erstellt worden.

Die Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 2207, die im ISO/TC 28 „Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe“ (Sekretariat: ANSI, USA) ausgearbeitet worden ist.

Die Bestimmung kann auch für Vaselinen angewandt werden.

Die Präzision wurde 1979/80 in einem Ringversuch an 14 Proben von 10 teilnehmenden Laboratorien bestätigt.

In der nachfolgenden Tabelle sind in der Spalte „Bemerkungen“ Geräte aufgeführt, die die Bedingungen der Internationalen Norm ISO 2207 erfüllen und somit die Anwendung dieser nationalen Norm erleichtern.

Zu Abschnitt	Gegenstand	Bemerkungen
4.1	Thermometer	geeignet ist Thermometer DIN 12 785 – BST 0,5/0/100
4.2	Glasgefäß	geeignet ist ein 100-ml-Erlenmeyerkolben, z. B. Kolben DIN 12 380 – EE 100

**Frühere Ausgaben**

DIN 51 556: 03.54, 07.63

**Änderungen**

Gegenüber DIN 51 556/07.63 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

Die Festlegungen der Internationalen Norm ISO 2207 wurden unverändert übernommen.

**Internationale Patentklassifikation**

C 10 M 1-00

Fortsetzung Seite 2 bis 4

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.  
Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Deutsche Übersetzung**

Falls bei Verhandlungen mit englisch- oder französischsprachigen Partnern Zweifelsfälle auftreten, ist die entsprechende Original-Fassung der Internationalen Norm heranzuziehen.

**Internationale Norm ISO 2207 – 1980****Mineralölparaffine****Bestimmung des Erstarrungspunktes****Vorwort**

Die ISO (Internationale Normungsorganisation) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitglieds Körperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitglieds Körperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt.

Die von einem Technischen Komitee verabschiedeten Entwürfe für Internationale Normen werden den Mitglieds Körperschaften zunächst zur Genehmigung vorgelegt, bevor sie vom Rat der ISO als Internationale Normen angenommen werden.

Die Internationale Norm ISO 2207 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe“ erstellt und im Dezember 1979 an die Mitglieds Körperschaften gesendet.

Sie wurde von Mitglieds Körperschaften der folgenden Länder angenommen:

Ägypten	Deutschland, Bundesrepublik	Polen	UdSSR
Australien	Indien	Rumänien	Ungarn
Belgien	Israel	Schweden	Venezuela
Brasilien	Kanada	Spanien	Vereinigte Staaten
Bulgarien	Niederlande	Südafrika	Vereinigtes Königreich
Chile	Österreich	Tschechoslowakei	
China	Peru	Türkei	

Keine Mitglieds Körperschaft hat das Dokument abgelehnt.

**1 Anwendungsbereich und Zweck**

**1.1** Diese Internationale Norm enthält ein Verfahren zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Mineralölparaffinen einschließlich Petrolatum.

**1.2** Der Erstarrungspunkt eines Paraffins ist eine Qualitätseigenschaft, die für viele Mineralölparaffin-Verbraucher von Interesse ist. Das in der Internationalen Norm beschriebene Prüfverfahren gestattet die Bestimmung der Temperatur, bei welcher eine Probe beim Abkühlen einen Fließwiderstand zeigt. Bei dieser Temperatur kann das Paraffin bei oder nahe der festen Phase sein, oder es kann halbfest und ölig sein, und zwar in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des zu untersuchenden Paraffins oder Petrolatums. Im Falle von Petrolatum ist die Erstarrung während der Abkühlung verbunden mit der Bildung einer Gelstruktur.

Anmerkung: Diese Internationale Norm ist eine Alternative zur ISO-Norm 6244 „Mineralölparaffine; Bestimmung des Tropfschmelzpunktes“. Die erzielten Ergebnisse sind gewöhnlich niedriger als die mit der ISO-Norm 6244 erlangten Ergebnisse; der Abweichungsbetrag schwankt in der Bestimmtheit des Mineralölparaffins.

**2 Begriff**

**Erstarrungspunkt:** Die Temperatur, bei der das geschmolzene Mineralölparaffin unter genormten Prüfbedingungen erstarrt.

**3 Kurzbeschreibung des Verfahrens**

Ein Probeteil des Paraffins wird geschmolzen. Nach Eintauchen eines Thermometers soll an der Quecksilberkugel ein Tropfen hängen bleiben. Unter Verwendung einer vorgewärmten Schutzhülse dreht man das Thermometer mit Schutzhülse und läßt unter Einhaltung einer vorgegebenen Rotationsgeschwindigkeit abkühlen, bis der Tropfen erstarrt.

**4 Geräte**

**4.1** **Thermometer**, ganz eintauchend, das den Anforderungen im Anhang entspricht.

**4.2** **Konisches Gefäß**, 100 bis 150 ml Inhalt, aus Glas dient als Schutzhülse für das Thermometer.

**4.3** **Kork- oder Gummistopfen** zur Befestigung des Thermometers an das konische Gefäß.

**5 Durchführung**

**5.1** Man schiebt das Thermometer so weit durch den Stopfen, daß das Ende der Quecksilberkugel 10 bis 15 mm vom Boden des konischen Gefäßes entfernt ist, wenn der Stopfen gut abschließend in das Gefäß eingeführt wird. Danach werden Thermometer und Stopfen wieder vom Gefäß entfernt, wobei man sorgfältig darauf achtet, daß sich der Stopfen auf dem Thermometerschaft nicht verschiebt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**5.2** Man gibt annähernd 50 g der zu untersuchenden Probe in eine Abdampfschale aus Porzellan oder in ein anderes geeignetes Gefäß.

**5.3** Man stellt das leere konische Gefäß (ohne Thermometer und Stopfen) und die Schale mit der Probe in einen temperaturkontrollierten Wärmeschrank bei einer Temperatur von  $(99 \pm 3)^\circ\text{C}$ , bis die Probe und das Gefäß die Wärmeschranktemperatur erreicht haben.

Anmerkung: Bei Routineuntersuchungen von Proben (keine Schiedsuntersuchungen), von denen bekannt ist, daß sie niedrige Erstarrungspunkte haben, kann der Wärmeschrank auf eine niedrigere Temperatur eingestellt werden, die aber zumindest  $11^\circ\text{C}$  über dem angenommenen Erstarrungspunkt der Probe liegen muß.

**5.4** Danach wird die Probe aus dem Wärmeschrank herausgenommen und die Quecksilberkugel des Thermometers vollständig in die Probe eingetaucht, wobei zu vermeiden ist, daß ein Teil der Probe etwa auch am Schaft des Thermometers haftet. Vorsichtig rührt man die Probe mit dem Thermometer bis die Quecksilbersäule aufhört zu steigen.

**5.5** Während sich die Quecksilberkugel in der geschmolzenen Paraffinprobe befindet, entnimmt man dem Wärmeschrank das erhitzte Gefäß (Schutzhülse), wobei ein Tuch oder Handschuhe benutzt werden, um die Hände zu schützen. Man entfernt nun vorsichtig das Thermometer aus der Paraffinprobe und achtet darauf, daß ein relativ großer Tropfen an der Quecksilberkugel hängenbleibt. Darauf schiebt man die Schutzhülse über das horizontal gehaltene Thermometer und hält das Gerät in dieser horizontalen Stellung.

**5.6** Während man den Tropfen an der Quecksilberkugel in Augenhöhe beobachtet, wird das Thermometer mit Schutzhülse in horizontaler Lage um seine Längsachse gedreht. Man dreht gleichmäßig und soll für eine vollständige Drehung nicht weniger als 2 und nicht mehr als 3 Sekunden benötigen. Eine Unterbrechung nach jeder vollständigen Drehung soll nicht mehr Zeit in Anspruch nehmen als erforderlich, um die Finger für die nächste volle und fortlaufende Drehung in die richtige Stellung zu bringen (siehe Anmerkung). Sobald der Tropfen mit der Thermometerkugel zu rotieren beginnt, liest man die Temperatur auf  $0,5^\circ\text{C}$  ab. Dieses Ergebnis wird notiert. Eine zweite Bestimmung mit der gleichen Probe wird durchgeführt. Wenn der Unterschied zwischen den Ergebnissen dieser zwei Bestimmungen  $1^\circ\text{C}$  nicht überschreitet, wird der Mittelwert dieser Ergebnisse als der Erstarrungspunkt der zu untersuchenden Probe angegeben. Wenn der Unterschied zwischen den Ergebnissen der zwei Bestimmungen größer als  $1^\circ\text{C}$  ist, wird eine zusätzliche Bestimmung durchgeführt und der Mittelwert der Ergebnisse der drei Bestimmungen als der Erstarrungspunkt angegeben.

Anmerkung: Die Beobachter sollen sich selbst in bezug auf die Geschwindigkeit der Thermometer-Umdrehungen periodisch prüfen. Die kurze Unterbrechungszeit ist nicht in den 2 bis 3 Sekunden der Rotationszeit enthalten.

## 6 Angabe der Ergebnisse

### 6.1 Berechnungsweise

Der Erstarrungspunkt ist der Mittelwert von zwei oder mehr Bestimmungen nach Abschnitt 5.6 auf  $0,5^\circ\text{C}$  auf- bzw. abgerundet.

### 6.2 Präzision<sup>1)</sup>

Die Präzision der Methode, wie durch statistische Untersuchung von Laboratoriumstestergebnissen erzielt, ist wie folgt:

#### 6.2.1 Wiederholbarkeit

Der Unterschied zwischen zwei Prüfergebnissen, die derselbe Beobachter mit demselben Gerät unter konstanten Arbeitsbedingungen an identischem Prüfmaterial erhält, überschreitet über einen längeren Zeitraum gesehen, bei normgerechter und sorgfältiger Anwendung des Prüfverfahrens, nur in einem von 20 Fällen den in der Tabelle angegebenen Wert.

#### 6.2.2 Vergleichbarkeit

Der Unterschied zwischen zwei einzelnen, unabhängigen Ergebnissen, die verschiedene Beobachter in verschiedenen Laboratorien an identischem Prüfmaterial erhalten, überschreitet über einen längeren Zeitraum gesehen, bei normgerechter und sorgfältiger Anwendung des Prüfverfahrens, nur in einem von 20 Fällen den in der Tabelle angegebenen Wert:

Tabelle. Präzision

Mineralölarart	Wiederholbarkeit	Vergleichbarkeit
Paraffine	$0,5^\circ\text{C}$	$1,5^\circ\text{C}$
Rückstandsparaffine einschließlich Petrolatum	$1,0^\circ\text{C}$	$2,5^\circ\text{C}$

## 7 Prüfbericht

Der Prüfbericht soll mindestens folgende Angaben enthalten:

- Typ und Art des geprüften Produktes
- ein Hinweis nach welcher Internationaler oder nationaler Norm geprüft wurde
- Prüfergebnis (siehe Abschnitt 6.1)
- Abweichungen, Übereinstimmung und sonstige Bemerkungen zu der spezifizierten Methode
- Prüfdatum

<sup>1)</sup> Die hier angegebenen Präzisionsangaben sind hergeleitet durch die Anwendung von einem geringfügig abweichenden Verfahren (ASTM D 938/IP 76), das das Ablesen des Thermometers und das Angeben der Ergebnisse eher auf  $0,25^\circ\text{C}$  als auf  $0,5^\circ\text{C}$  angibt.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Anhang**  
**Thermometerspezifikation**  
(Dieser Anhang ist Teil dieser Norm)

Bereich	+ 20 bis + 100 °C
Eintauchen	total
Gradeinteilung	0,5 °C
längere Linien bei	1 °C
Bezifferung jeweils bei	5 °C
Skalenfehler nicht über	0,5 °C
Expansionserweiterung für Erwärmung bis	110 °C
Gesamtlänge	(300 ± 10) mm
Außendurchmesser des Thermometers	6,0 bis 7,0 mm
Gefäßform	ellipsenförmig (siehe Bild)
Gefäßlänge	10 bis 12 mm
Gefäßdurchmesser	4,5 bis 6 mm
Abstand Gefäßboden bis Teilstrich 20 °C	55 bis 75 mm
Länge des graduierten Teiles	175 bis 215 mm
Oberes Ende	ringförmig

Anmerkung 1: Die Ziffern sollen aufrecht stehen, wenn das Thermometer horizontal gehalten wird.

Anmerkung 2: Das Gefäß soll einen kreisförmigen Querschnitt an allen Punkten haben.

Anmerkung 3: Thermometer gemäß ASTM 54 C und IP 18 C sind geeignet, aber auch andere Thermometer können verwendet werden, sofern sie obigen Anforderungen entsprechen.

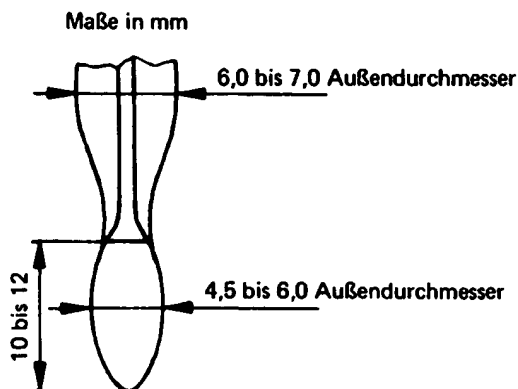


Bild. Thermometer-Gefäß zum Messen des Erstarrungspunktes

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**